

считаны параметры элементарных ячеек, уточнены координаты и длины связей атомов в кристаллической решетке. Показано, что замещение железа на кобальт приводит к уменьшению параметров a , b , c и объема элементарных ячеек, что связано с размерным эффектом. Замещение ионов железа ($r_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}} = 0.785/0.725 \text{ \AA}$) меньшими по размеру ионами кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}} = 0.75/0.67 \text{ \AA}$), приводит к постепенному уменьшению длины связи В-О и, как следствие, к уменьшению параметров и объема элементарной ячейки.

Для сложных оксидов $\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0; 0.3; 0.7; 1$) методом термогравиметрического анализ получены зависимости относительной кислородной нестехиометрии от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определено методом йодометрического титрования. Введение стронция в позицию неодима и кобальта в позицию железа в $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ приводит к существенному увеличению величины кислородной нестехиометрии. Это связано с тем, что внедряемые стронций и кобальт облегчают вакансионное разупорядочение кислородной подрешетки, так как становятся полностью или частично акцепторами электронов. При этом для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительно заряженных кислородных вакансий и/или электронных дырок.

Для определения линейных коэффициентов термического расширения, методом высокотемпературной дилатометрии, порошки оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ были спрессованы в бруски и спечены при 1473 К на воздухе в течение 12 часов. По тангенсу угла наклона изобарических зависимостей $\Delta L/L=f(T)$ вычислены коэффициенты термического расширения $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ в температурном интервале 298–1373 К на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

ПОЛИАМИНОПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Яровикова А.А., Печникова А.С., Щеглова Н.В.

Марийский государственный университет
424000, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 1

Значительный интерес к комплексным соединениям кобальта (III), обусловлен высокой биохимической активностью кобальта в высоких состояниях окисления. В работе проведено исследование координа-

ционных соединений кобальта (III) с нитрилотриуксусной (НТА), этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) и диэтилентриаминпентауксусной (ДТПА) кислотами в водных растворах. Синтез полиаминополикарбоксилатов кобальта (III) осуществляли окислением соответствующих комплексонов кобальта (II) с применением в качестве реагента-окислителя пероксида водорода. Изучение процессов комплексообразования проводили спектрофотометрическим методом в видимой области спектра. Электронные спектры поглощения водных (ЭСП) растворов интенсивно фиолетовых комплексонов кобальта (III) дуплетны, с максимумами светопоглощения на длинах волн: 394 и 568 нм; 380 и 545 нм; 384 и 533 нм для НТА-, ЭДТА- и ДТПА-хелатов соответственно. Наличие полосы переноса заряда в области коротких длин волн и батохромных эффект второй полосы в ЭСП всех исследованных систем по сравнению с соответствующими ЭСП комплексонов кобальта (II) является подтверждением изменения состояния окисления металла в составе координационных частиц.

Изучением влияния кислотности среды на оптические характеристики растворов установлены оптимальные области pH комплексообразования и существования комплексонов кобальта (III). НТА-, ЭДТА- и ДТПА-комплексоны кобальта (III) с мольным соотношением комплексообразователь:лиганд, равным 1:1, устойчивы при $\Delta pH=6,1-7,0$; $3,0-8,5$ и $3,8-8,0$ соответственно. Высокая денатность ЭДТА и ДТПА обеспечивает насыщение координационной сферы металла к составу координационных частиц с расширением интервала pH устойчивого существования комплексов в растворе по сравнению с НТА-хелатом. В более сильнощелочных средах во всех исследуемых системах регистрируется нарушение гомогенности растворов с выделением малорастворимого коричневого оксогидроксокобальта (III). Координация второго лиганда при образовании бис-нитрилотриацетатного комплекса кобальта (III) также увеличивает область стабильного существования координационных частиц в растворе ($\Delta pH=6,5-9,3$) и гидролитическую устойчивость в щелочных средах. Донорные возможности ДТПА обеспечивают образование в растворе биядерных комплексных частиц, стабильных в максимально широком интервале кислотности среды ($\Delta pH=2,5-8,5$).

С использованием в качестве расчетного метода Россотти определены количественные характеристики изученных процессов и образующихся координационных частиц. Численные значения логарифмов констант устойчивости комплексонов кобальта (III) составили: с НТА - 24,42 ($[CoX]$); с ЭДТА - 40,13 ($[CoX]$), 19,72 ($[CoHX]$) и 43,17 ($[CoONX]^{2-}$); с ДТПА - 40,59 ($[CoX]^{2-}$), 28,06 ($[CoHX]$), 14,80 ($[CoH_2X]$), 41,25 ($[Co_2X]^+$) и 46,06 ($[Co_2ONX]$). Литературные данные по термоди-

намической стабильности имеются только для мооядерных и монолигандных координационных частиц кобальта (III) с ЭДТА и ДТПА. Известные значения $\lg\beta$ хорошо согласуются с полученными величинами.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO}$

Старцева А.А., Галайда А.П., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Соединения со структурой перовскита типа $\text{ABO}_{3-\delta}$, где А – лантаноид или щелочноземельный металл, В - атомы $3d$ -металла (Mn, Fe, Co), находят применение в качестве различных функциональных компонентов электрохимических устройств. Поэтому целью данной работы является изучение фазовых равновесий и кристаллической структуры сложных оксидов, образующихся в бинарных системах: $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO}$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO--Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 1100°C на воздухе.

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°C на воздухе, в течение 120-240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

В системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ в изучаемых условиях подтверждено образование двух сложных оксидов. Феррит самария SmFeO_3 имеет перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями; параметры элементарной ячейки: $a=5.400 \text{ \AA}$, $b=5.593 \text{ \AA}$, $c=7.708 \text{ \AA}$ (пр.гр. $Pbnm$). Оксид со структурой граната $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ кристаллизуется в кубической ячейке с параметром $a=12.526 \text{ \AA}$ (пр. гр. $Ia3d$).

По данным РФА, в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ образуется ряд твердых растворов $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_3$ в интервале составов $0 \leq x \leq 0.1$ (пр.гр. $C2/m$). Параметры и угол моноклинности элементарных ячеек полученных сложных оксидов представлены в таблице ниже: